

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 37 20 860 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 37 20 860.8
㉑ Anmeldetag: 24. 6. 87
㉒ Offenlegungstag: 5. 1. 89

⑤ Int. Cl. 4:
C 08 L 33/06

C 08 J 3/10
C 08 F 20/12
C 09 J 3/14
C 08 J 5/12
B 32 B 7/12
// (C 08 J 3/06,
C 08 L 33:06,33:02,
25:00)(C 08 J 3/20,
C 08 K 5:25)
(C 08 F 220/12,220:04,
222:02,212:00)

DE 37 20 860 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Auchter, Gerhard, Dr., 6800 Mannheim, DE;
Schwerzel, Thomas, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Osterloh, Rolf, Dr., 5042 Erftstadt, DE; Neubert,
Gerhard, Dr., 6719 Battenberg, DE; Pfoehler, Peter,
Dr., 6720 Speyer, DE; Druschke, Wolfgang, Dr., 6716
Dirmstein, DE; Jaeger, Helmut, 6719 Bobenheim, DE

⑤④ Lagerstabile wäßrige Polymerdispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile wäßrige Polymerdispersionen, erhältlich durch Dispergierung eines Gemisches aus

15 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates (A) aus

(I) 1,5 bis 15 Gew.-% copolymerisierbarer Verbindungen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe enthalten,

(II) 65 bis 98,5 Gew.-% C₁- bis C₂₀-Alkylacrylate oder -methacrylate,

(III) 0 bis 20 Gew.-% Vinylaromaten,

(IV) 0 bis 20 Gew.-% copolymerisierbarer Carbonylverbindungen,

(V) 0 bis 10 Gew.-% weiterer, unter (I) bis (IV) nicht genannter copolymerisierbarer organischer Verbindungen und

30 bis 85 Gew.-% eines Copolymerisates (B) aus 60 bis 100 Gew.-% der Monomeren (II) und 0 bis 40 Gew.-% der Monomeren (III) bis (V) mit der Maßgabe, daß die Copolymerisate (A) und (B) zusammen mehr als 65 Gew.-% solcher Alkyl(meth)acrylate (II) als Aufbaukomponente enthalten, deren Homopolymerisate Glastemperaturen unter 0°C aufweisen und daß mindestens eines der Copolymerisate (A) oder (B) die Monomeren (IV) als Aufbaukomponente enthält, in Wasser unter Zusatz von Ammoniak und einem Polyhydrazid (C), ein Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionen und ihre Verwendung als Haftkleber und als Klebemittel für Verbundfolien,

DE 37 20 860 A 1

Patentansprüche

1. Lagerstabile wäßrige Polymerdispersionen, erhältlich durch Dispergierung eines Gemisches aus

- 5 15 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates A aus
 (I) 1,5 bis 15 Gew.-% copolymerisierbarer Verbindungen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe enthalten,
 (II) 65 bis 98,5 Gew.-% C₁- bis C₂₀-Alkylacrylate oder -methacrylate,
 10 (III) 0 bis 20 Gew.-% Vinylaromaten,
 (IV) 0 bis 20 Gew.-% copolymerisierbarer Carbonylverbindungen,
 (V) 0 bis 10 Gew.-% weiterer, unter (I) bis (IV) nicht genannter copolymerisierbarer organischer Verbindungen und
 30 bis 85 Gew.-% eines Copolymerisates (B) aus
 60 bis 100 Gew.-% der Monomeren (II) und
 15 30 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der Monomeren (III) bis (V)
 mit der Maßgabe, daß die Copolymerisate (A) und (B) zusammen mehr als 65 Gew.-% solcher Alkyl(meth)acrylate (II) als Aufbaukomponente enthalten, deren Homopolymerisate Glasstemperaturen unter 0°C aufweisen und daß mindestens eines der Copolymerisate (A) oder (B) die
 20 Monomeren (IV) als Aufbaukomponente enthält,
 in Wasser unter Zusatz von Ammoniak und Polyhydrazid (C).

1. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem organischen Lösungsmittel ein Gemisch aus

- 25 15 bis 70 Gew. eines Copolymerisates A aus
 (I) 1,5 bis 15 Gew.-% copolymerisierbarer Verbindungen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe enthalten,
 (II) 65 bis 98,5 Gew.-% C₁- bis C₂₀-Alkylacrylate oder -methacrylate,
 30 (III) 0 bis 20 Gew.-% Vinylaromaten,
 (IV) 0 bis 20 Gew.-% copolymerisierbarer Carbonylverbindungen,
 (V) 0 bis 10 Gew.-% weiterer unter (I) bis (IV) nicht genannter copolymerisierbarer organischer Verbindungen und
 30 bis 85 Gew.-% eines Copolymerisates (B) aus
 60 bis 100 Gew.-% der Monomeren (II) und
 35 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der Monomeren (III) bis (V) mit der Maßgabe, daß die Copolymerisate (A) und (B) zusammen mehr als 65 Gew.-% solcher Alkyl(meth)acrylate (II) als Aufbaukomponente enthalten, deren Homopolymerisate Glasstemperaturen unter 0°C aufweisen und daß mindestens eines der Copolymerisate (A) und (B) die Monomeren (IV) als Aufbaukomponente enthält, in der Weise hergestellt wird, daß zunächst eines der beiden Copolymerisate (A) und
 40 (B) durch Polymerisation der Aufbaukomponenten hergestellt wird, in der so entstandenen Polymerlösung das andere Copolymerisat erzeugt wird, die Polymermischung dann unter Zusatz von Ammoniak in Wasser dispergiert wird, gegebenenfalls überschüssiges Lösemittel abdestilliert wird und die Dispersion anschließend mit mindestens einem Polyhydrazid (C) versetzt wird.
- 45 3. Polymerdispersionen nach Anspruch 1, erhältlich durch Verwendung von 0,1 bis 1 Äquivalent Polyhydrazid (C) pro Äquivalent Carbonylgruppen im Copolymerisatgemisch (A) und (B).
 4. Verwendung der Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 bis 3 als Haftkleber.
 5. Verwendung der Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 bis 3 als Klebemittel für Verbundfolien.

50 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile wäßrige Polymerdispersionen, erhältlich durch Dispergierung eines Gemisches zweier Copolymerisate, von denen mindestens eines eine copolymerisierbare Carbonylverbindung als Aufbaukomponente enthält, unter Mitverwendung von Polyhydraziden als Vernetzungsmittel, ein
 55 Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionen und ihrer Verwendung als Haftkleber und als Klebemittel für Verbundfolien.

Bei wäßrigen Dispersionen die auf dem Klebstoffgebiet eingesetzt werden, handelt es sich gewöhnlich um Emulsionspolymerisate, bei deren Herstellung hydrophile Hilfsstoffsysteme (Emulgatoren und/oder Schutzkolloide) eingesetzt werden. Diese hydrophilen Hilfsstoffe verbleiben nach dem Trocknen der Dispersionen im
 60 Klebstoffilm und beeinträchtigen dessen Wasserbeständigkeit, die daher im allgemeinen nicht befriedigend ist. Insbesondere ist das Weißanlaufen der Klebstofffilme bei Kontakt mit Wasser für bestimmte Anwendungsgebiete, z. B. das Kleben transparenter Folien, sehr störend. Derartige Polymerdispersionen werden beispielsweise in der EP-3516 beschrieben.

Die DE-OS 35 36 261 beschreibt in wäßrigen Lösungen oder Dispersionen lagerstabile polymere Zusammensetzungen, die durch Umsetzung von polymeren organischen Verbindungen mit Carboxyl- und Carbonylgruppen mit Polyhydraziden in Gegenwart von Monoketonen und/oder Monoaldehyden erhältlich sind und die nach
 65 zumindest teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen in Wasser löslich bzw. dispergierbar sind. Die auf diese Weise hergestellten Dispersionen werden als Sekundärdispersionen bezeichnet. Um eine ausreichende

Lagerstabilität zu erhalten, werden beträchtliche Mengen an flüchtigen Monoketonen und/oder Monoaldehyden benötigt, die beim Trocknen verdunsten. Dies ist aus geruchlichen und toxikologischen Gründen nicht erwünscht. Infolge des zur Herstellung dieser Zusammensetzungen erforderlichen relativ hohen Gehalts an Carboxylgruppen ist die Wasserbeständigkeit der daraus hergestellten Filme ebenfalls nicht optimal.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, lagerstabile wäßrige Polymerdispersionen bereitzustellen, die nur sehr geringe Menge an organischen Lösemitteln, insbesondere keine Ketone oder Aldehyde, enthalten und die sehr wasserbeständige Filme mit guten Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile wäßrige Polymerdispersionen, erhältlich durch Dispergierung eines Gemisches aus

15 bis 70 Gew.-% eines Copolymerisates (A) aus

(I) 1,5 bis 15 Gew.-% copolymerisierbarer Verbindungen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe enthalten,

(II) 65 bis 98,5 Gew.-% C₁- bis C₂₀-Alkylacrylate oder -methacrylate,

(III) 0 bis 20 Gew.-% Vinylaromaten

(IV) 0 bis 20 Gew.-% copolymerisierbarer Carbonylverbindungen,

(V) 0 bis 10 Gew.-% weiterer, unter (I) bis (IV) nicht genannter copolymerisierbarer organischer Verbindungen und

30 bis 85 Gew.-% eines Copolymerisates (B) aus

60 bis 100 Gew.-% der Monomeren (II) und 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer der Monomeren (III) bis (IV) mit der Maßgabe, daß die Copolymerisate (A) und (B) zusammen mehr als 65 Gew.-% solcher Alkyl(meth)acrylate (II) als Aufbaukomponente enthalten, deren Homopolymerisate Glastemperaturen unter 0° C aufweisen und daß mindestens eines der Copolymerisate (A) und (B) die Monomeren (IV) als Aufbaukomponente enthält, in Wasser unter Zusatz von Ammoniak und einem Polyhydrazid (C).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymerdispersionen sowie deren Anwendung als Haftkleber und als Klebemittel für Verbundfolien.

Zu den Aufbaukomponenten der Copolymerisate (A) und (B) ist folgendes auszuführen:

Als Komponente (I) kommen copolymerisierbare olefinisch ungesättigte, 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthaltende organische Verbindungen mit mindestens einer Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppe in Frage, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure bzw. Anhydride oder Halbester der Dicarbonsäuren. Die Anhydridgruppen der Copolymerisate können vor dem Neutralisieren mit Ammoniak, beispielsweise durch Erwärmen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen oder Glykolethern in die entsprechenden Halbestergruppen überführt werden. Beispiele für solche Alkohole bzw. Glykolether sind Ethanol, Isopropanol, Butanol und Butylglykol. Bevorzugte Komponenten (I) sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure. Komponente (I) ist im Copolymerisat (A) in Mengen von 1,5 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-% einpolymerisiert.

Als Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure (II) mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden geradkettigen oder verzweigten Monoalkanolen eignen sich z. B. Methylacrylat, Isopropylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat sowie deren Gemische. Bevorzugt sind n-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

Komponente (II) ist im Copolymerisat (A) zu 65 bis 98,5 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 95 Gew.-% enthalten.

Als Komponente (III) werden Vinylaromaten mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluole, tert-Butylstyrol und Halogenstyrole eingesetzt. Bevorzugt ist Styrol. Komponente (III) kann im Copolymerisat (A) bis zu 20 Gew.-% mitverwendet werden. Für den Fall der Mitverwendung haben sich 5 bis 15 Gew.-% bewährt.

Geeignete copolymerisierbare carbonylgruppenhaltige Verbindungen (IV) sind z. B. α , β -monoolefinisch ungesättigte Aldehyde und/oder Ketone wie Acrolein, Methacrolein, Vinylalkylketone mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Formylstyrol, (Meth)acryloxyalkanale und -alkanone, deren Herstellung z. B. in der DE-OS 27 22 097 beschrieben ist, N-Oxoalkyl(meth)acrylamide, wie sie u. a. in der US-PS 42 26 007, der DE-OS 20 61 213 oder der DE-OS 22 07 209 beschrieben sind, z. B. N-3-Oxobutylacrylamid und -methacrylamid, N-1,1-Dimethyl-3-oxobutyl(meth)acrylamid, Diaceton(meth)acrylamid sowie N-3-Oxo-1,1-dibutyl-2-propylhexylacrylamid, ferner Acetonyl- und Diaceton(meth)acrylat oder Acrylaminopivalinaldehyd oder Gemische dieser Comonomeren. Bevorzugt werden 3-Oxoalkyl(meth)acrylate und N-3-Oxoalkyl(meth)acrylamide.

Komponente (IV) kann im Copolymerisat (A) bis zu 20 Gew.-% enthalten sein. Im Fall der Mitverwendung ist eine Menge von 3 bis 10 Gew.-% bevorzugt.

Bei der Komponente (V) handelt es sich um weitere, unter (I) und (IV) nicht genannte, copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen. Es sind dies beispielsweise Mono(meth)acrylate von Alkandiolen wie Hydroxyethyl- und Hydroxypropyl(meth)acrylat sowie Butandiolmono-(meth)acrylat, (Meth)acrylamid und/oder (Meth)acrylnitril. Diese Monomeren können, falls erforderlich, zur Einstellung spezieller Eigenschaften dienen. Als Komponente (V) können noch vorhanden sein:

Vinylether, Vinylester, Diester der Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure oder Mesaconsäure mit, gegebenenfalls Ether- oder Thioethergruppen enthaltenden, Monoalkanolen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Weiterhin können als Komponente (V) Monoolefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Propen, Buten, Penten, Hexen, Isobuten und Diolefine wie Butadien und Isopren verwendet werden. Es ist bekannt, daß polare funktionelle Gruppen, wie sie in Komponente (V) enthalten sein können z. B. Hydroxy- oder Ethergruppen, Polymerdispersionen zusätzlich stabilisieren. Die erfindungsgemäßen Dispersionen benötigen jedoch eine solche zusätzliche Stabilisierung nicht. In Komponente (V) enthaltene polare Gruppen können jedoch die Wasserfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Dispersionen erhaltenen Filme ungünstig beeinflussen. In der bevorzugten Ausführ-

rungsform der Erfindung wird Komponente (V) daher nicht mitverwendet.

Das Copolymerisat (B) enthält die Aufbaukomponente (I) nicht. Die Komponente (II) ist im Copolymerisat (B) zu 60 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 98 Gew.-% enthalten, die übrigen Komponenten (III) bis (V) sind zu 0 bis 40, im Fall der Mitverwendung bevorzugt zu 2 bis 25 Gew.-% enthalten.

Das Gemisch der Copolymerisate besteht zu 15 bis 70 Gew.-% aus Copolymerisat (A) und 30 bis 85 Gew.-% Copolymerisat (B), bevorzugt 25 bis 45 Gew.-% (A) und 55 bis 75 Gew.-% (B). Damit die Polymerdispersionen nach der Verfilmung gute Klebeeigenschaften aufweisen, werden mehr als 65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zur Herstellung der Copolymerisate (A) und (B) verwendeten Komponenten (I) bis (V), solcher Alkyl-(meth)acrylate (II) verwendet, deren Homopolymerisate Glastemperaturen unter 0°C aufweisen. Die Glastemperaturen von Homopolymerisaten sind beispielsweise in J. Brandrup, E. H. Immergut "Polymer Handbook" Wiley-Interscience, 2. Ed., 1975, III-139 ff. angegeben.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen als Klebstoff muß die Glastemperatur des Polymerisats und damit dessen Härte dem jeweiligen speziellen Anwendungsgebiet durch entsprechende Monomerauswahl angepaßt sein. Eine Dispersion, die als Haftkleber eingesetzt wird, sollte eine Glastemperatur von unter 0°C haben. Dem Fachmann ist dabei bekannt, daß bei Acrylat-Dispersionen mit Fallen der Glastemperatur das Anfaßvermögen zunimmt. Im allgemeinen ist gutes Anfaßvermögen mit einer Glastemperatur unter -45°C verbunden. Dispersionen mit einer Glastemperatur über -45°C haben bei Raumtemperatur ein deutlich geringeres Anfaßvermögen. Die erfindungsgemäßen Dispersionen haben überraschenderweise ein hohes Anfaßvermögen auch wenn die Glastemperatur bei -25°C liegt.

Weiterhin enthält entweder das Copolymerisat (A) oder (B) oder beide die Aufbaukomponente (IV), damit eine Vernetzung über die Polyhydrazide möglich ist.

Die Copolymerisate (A) und (B) der erfindungsgemäßen Dispersionen werden vorteilhaft durch Polymerisation in organischer Lösung hergestellt. Das Verfahren der Lösungsmittelpolymerisation ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt, so daß auf die für die jeweiligen Aufbaukomponenten geeigneten Bedingungen hier nicht näher eingegangen zu werden braucht. Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise in Gegenwart von 0,3 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, radikalbildender Initiatoren wie Azobiscarbonsäureamiden, Azobiscarbonsäurenitrilen oder Peroxiden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 50 und 150°, vorzugsweise zwischen 80 und 130°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern wie Mercaptoethanol, tert.-Dodecylmercaptan oder Diisopropylxanthogendisulfid, die in Menge von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, vorhanden sein können.

Als organisches Lösemittel kommen grundsätzlich alle gebräuchlichen Lösemittel, die das erfindungsgemäße Copolymerisat lösen, in Betracht. Ein Gehalt an Lösemittel ist für die Stabilisierung und die positiven Anwendungseigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht erforderlich und es ist daher aus Gründen des Umweltschutzes sinnvoll, den Gehalt an Lösemittel möglichst klein zu wählen. Zweckmäßigerweise werden Lösemittel verwendet, die sich aufgrund ihres Siedepunktes und/oder Azeotropbildung mit Wasser leicht auf den erfindungsgemäßen Dispersionen abdestillieren lassen. Besonders bevorzugt sind Butanol, Isobutanol, Propanol, Ethanol und Toluol.

Es ist an sich nicht von Bedeutung, ob zuerst die Komponente (A) und dann die Komponente (B) polymerisiert wird, oder ob umgekehrt vorgegangen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird jedoch zunächst die Komponente (A) und anschließend die Komponente (B) polymerisiert. Die beiden Komponenten ergeben eine homogene Mischung. Die zuerst hergestellte Komponente wird weitestgehend, d. h. zu mehr als 95%, vorzugsweise 99% polymerisiert, bevor mit der Polymerisation der zweiten Komponente begonnen wird. Durch Restmonomere aus der ersten Komponente, insbesondere säuregruppenhaltige, könnte sich die Zusammensetzung der zweiten Komponente verändern, was zu einer Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften führen könnte.

Dispersionen, die analog zu den erfindungsgemäßen aus zwei getrennt hergestellten und dann gemischten Copolymerisaten (A) und (B) hergestellt werden, weisen im allgemeinen ungünstigere anwendungstechnische Eigenschaften, wie geringere Stabilität und ungünstigeres Fließverhalten auf. Zudem würde das Mischen einen zusätzlichen Arbeitsgang erfordern.

Die Lösungen der Copolymerisate (A) und (B) werden entweder durch Zumischen von Ammoniak und Verdünnen mit Wasser in Dispersionen überführt, oder man rührt die auspolymerisierte Copolymerisatlösung langsam in eine wäßrige Ammoniaklösung ein und erhält dadurch eine Dispersion. Aus den so erhaltenen Dispersionen wird das organische Lösungsmittel, gegebenenfalls destillativ, auf eine Konzentration von < 5 Gew.-% entfernt, wobei das Lösemittel zurückgewonnen werden kann. Der Neutralisationsgrad der erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt 10 bis 150%, vorzugsweise 15 bis 100%, besonders bevorzugt 40 bis 70%. Der pH-Wert der Dispersionen kann demnach zwischen etwa 6,8 und 10, vorzugsweise zwischen 7 und 9, betragen. Von dem als Neutralisationsmittel dienenden Ammoniak kann, zur Erzielung bestimmter Effekte, ein geringer Teil, zweckmäßig nicht mehr als 25 Mol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Mol.-% des für die Neutralisation erforderlichen Ammoniaks, durch organische Amine, insbesondere Triethylamin, ersetzt werden. Solche Zusätze können die Wasserfestigkeit der Dispersionsfilme beeinträchtigen. Der Polymerisatgehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß sich eine für den Verarbeiter günstige Viskosität ergibt. Der Polymerisatgehalt beträgt deshalb 35 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 55 Gew.-%.

Geeignete Polyhydrazide (C) sind z. B. Dihydrazide organischer Di- oder Oligocarbonsäuren. Als Beispiele seien genannt: Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure-, Sebacinsäure-, Undecandisäure-, Dodecandisäure-, Tridecandisäure-, Tetradeccandisäure-, Pentadecandisäure-, Hexadecandisäure-, 2-Methyl-tetra-deccandisäure-dihydrazid, ferner Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecyl-malonsäuredihydrazid, Methyl-,

Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-bernsteinsäure-dihydrazid, 2-Ethyl-3-propyl-bernstein- und glutarsäuredihydrazid, Cyclohexandicarbonsäure- und Cyclohexylmethylmalon-säure-dihydrazid, Terephthalsäure-, Phenylbernsteinsäure-, Cinnamylmalonsäure- und Benzylmalonsäuredihydrazid, Pentan-1.3.5-tricarbonsäure-trihydrazid, Hex-4-en-1.2.6-tricarbonsäuretrihydrazid, 3-Cyan-pentan-1.3.5-tricarbonsäuretrihydrazid, Dicyanfurmar-säuredihydrazid, ferner die Di- bzw. Oligohydrazide von dimerisierten bzw. oligomerisierten ungesättigten Fettsäuren.

Bevorzugt ist Adipinsäuredihydrazid.

Das Polyhydrazid wird den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen zweckmäßigerweise nach dem Adestillieren des überschüssigen organischen Lösungsmittels in fester Form oder als wäßrige Lösung oder Aufschläm-mung hinzugefügt und eingeührt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind überraschenderweise trotz der möglichen Reaktion zwischen Hydrazid- und Carbonylgruppen, die zur Vernetzung führt, lagerstabil, d. h. sie neigen auch bei längerer Lage-rung nicht zur Zweiphasenbildung, noch verändern sich bei der Lagerung Viskosität, Verfilmungs- und Klebrig-keitsverhalten nennenswert.

Nach Auftrag auf ein Substrat und Auftrocknen ergeben sich jedoch bereits bei Raumtemperatur vernetzte Filme, die in Lösemittel nicht mehr vollständig wieder aufgelöst werden können. Durch erhöhte Temperatur werden Trocknung und Vernetzung beschleunigt. Die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen erhältlichen Filme sind bereits ohne Hydrazidzusatz stark klebrig. Für eine Anwendung als Kleber ist jedoch die Kohäsion völlig unzureichend. Die Kohäsion wird durch den Zusatz an Hydrazid stark erhöht und somit dem jeweiligen Anwendungszweck angepaßt. Die bevorzugte Menge des Hydrazidzusatzes liegt bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,2 bis 0,4, bezogen auf die eingesetzte Carbonylkomponente. Im allgemeinen sinkt mit steigendem Zusatz an Hydrazid, bezogen auf die Carbonylkomponente, die Klebrigkeit und das Anfaßvermögen, während die Kohäsion ansteigt.

Die Wasserfestigkeit der Dispersionsfilme nimmt mit steigendem Hydrazidanteil, bezogen auf die Carbonyl-komponente, leicht ab, ist jedoch auch noch bei Äquivalenzverhältnis 1, bezogen auf die Carbonylkomponente, deutlich höher als die einer normalen Seifen- oder Schutzkolloiddispersion. Die Wasserfestigkeit wird durch Messung der Lichtdurchlässigkeitsabnahme eines auf glasklare Polyesterfolie beschichteten, 20 µm starken Dispersionsfilmes, der in Wasser gelagert wird, geprüft. Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeigen nach 60 Minuten eine Abnahme von 2 bis 15%, Seifen- oder Schutzkolloiddispersionen haben eine Abnahme von mindestens 25%. Die Verarbeitung der Dispersionen kann mit den üblichen Auftragsaggregaten erfolgen, die Viskosität kann durch Verdicken mit handelsüblichen Verdickern oder Verdünnen mit Wasser an das jeweilige Auftragsystem angepaßt werden.

Beispiel 1 bis 6

In einem Reaktionsgefäß wurde Mischung 1 (s. Tabelle 1) zusammen mit 260 g Isobutanol vorgelegt und auf 105°C erwärmt. Dann wurde Mischung 2 zugegeben und 2,5 Stunden bei Rückflußtemperatur polymerisiert. Anschließend wurde Mischung 3 im Verlauf von 3 Stunden bei ca. 105°C zudosiert. Danach wurde noch 4 Stunden bei 105°C polymerisiert und dabei mit 200 g Isobutanol verdünnt. Nach Abkühlen auf 60°C wurden zunächst 35,4 g 25 gew.-%ige wäßrige Ammoniaklösung und dann 850 g Wasser eingeührt. Unter Vakuum wurde so lange ein Isobutanol-Wasser-Gemisch abdestilliert, bis praktisch kein Isobutanol mehr überging. Während der Destillation wurde eine der abdestillierten Flüssigkeitsmenge entsprechende Menge Wasser zugegeben. Nun wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge Adipinsäurehydrazid eingeührt und mit Wasser auf den angegebenen Feststoffgehalt verdünnt.

OS 37 20 860.

Tabelle 1

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6
Mischung 1:						
Methylmethacrylat (g)	70	85	105	40	85	85
n-Butylacrylat (g)	320	402,5	480	447,5	402,5	402,5
Acrylsäure (g)	30	37,5	45	37,5	37,5	37,5
Mischung 2:						
tert.-Butylperbenzoat (g)	1,5	2,3	2,2	2,3	2,3	2,3
tert.-Butylperoctoat (g)	1,5	2,3	2,2	2,3	2,3	2,3
Isobutanol (g)	30	40	40	40	40	40
Mischung 3:						
Methylmetacrylat (g)	155	140	120	72,5	162,5	117,5
n-Butylacrylat (g)	880	790	705	857,5	790	790
Diacetonacrylamid (g)	45	45	45	45	22,5	67,5
tert.-Butylperbenzoat (g)	7,5	6,7	6,8	6,7	6,7	6,7
tert.-Butylperoctoat (g)	4,5	6,7	3,8	6,7	6,7	6,7
Isobutanol (g)	150	140	140	140	140	140
Adipinsäurehydrazid (g)	11,6	11,6	11,6	9,3	5,8	17,4
Feststoffgehalt der Dispersion (Gew.-%)	51,2	51,9	42,3	48,9	41,5	46,8
Isobutanolgehalt (Gew.-%)	1,8	1,8	1,1	0,9	1,4	1,9
pH-Wert	8,3	8,1	8,2	8,2	8,4	8,3
Viskosität (mPas)	350	420	2600	120	3200	1300

Prüfung der Dispersionen

35 Zur Klebprüfung wurden die Dispersionen mit einer Trockenschichtdicke von 26 g/m² auf Polyesterfolie 3 Minuten bei 90°C im Trockenschrank getrocknet. Die dabei erhaltenen Klebefilme wurde in 2 cm breite Streifen geschnitten. Zur Bestimmung der Kohäsion wurden die Klebestreifen in 2,5 cm Länge auf ein chromiertes V2A-Prüfblech geklebt, 24 Stunden gelagert und anschließend in Hängen mit einem 1 kg Gewicht belastet. Maßstab der Kohäsion ist die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes. Man verwendete dabei den Durchschnitt auf 5 Messungen. Bei dieser Prüfung soll möglichst die Klebeschicht zerstört werden (Kohäsionsbruch).

Bei der Bestimmung der Schälfestigkeit wurde der Klebestreifen auf einem chromierten Prüfblech in einer Zugdehnungsprüfapparatur bei 23°C im Winkel von 180°C mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/Minute rückwärts abgezogen. Es wurde als Maßstab der Schälfestigkeit die Kraft N angegeben, die sich als Durchschnittswert auf 5 Prüfungen bei den 2 cm breiten Streifen ergab. Die Klebeschicht soll beim Schältest nicht zerstört werden und sich vollständig von Substrat ablösen (Adhäsionsbruch).

45 Für die Bestimmung der Wasserfestigkeit wurde die Dispersion wie oben beschrieben auf eine glasklare Polyesterfolie aufgerakelt und getrocknet. Die Folie wurde im Rahmen eingespannt, der in die wassergefüllte Kuvette eines Gerätes zur Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit eingetaucht wurde. Sofort nach Eintauchen wurde auf Lichtdurchlässigkeit (= 100%) geeicht und dann die zeitabhängige Abnahme der Lichtdurchlässigkeit registriert. Die Prüfwerte für die Beispiele 1 bis 6 sind in der Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6	
55							
	Kohäsion bei 25°C (Stunden)	> 120	> 120	> 120	9,5	> 120	40
	Kohäsion bei 50°C (Stunden)	3	13,2	21	1,4	> 120	2,5
	Schälfestigkeit (N)	5,3	7,5	4,4	8,6	4,5	9,2
60	Lichtdurchlässigkeit nach 0,5 Stunden (%)	88	98	92	85	96	93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/39 C07C333/00 C07C333/08 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C07C C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 00 656 A1 (BASF AG) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application Ansprüche 1-11, Seite 3, Formel II, Seite 4, Zeilen 56-57; Experimenteller Teil	1-17
A	US 5 859 166 A (SASAKI ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) Anspruch 1; Spalten 5-7, Beispiele 1-10; Spalte 9, Beispiele 8-30	1-17
A	EP 0 952 146 A (NISSHINBO INDUSTRIES, INC) 27 October 1999 (1999-10-27) Ansprüche 1-5; Beispiele 1-11; Vergleichsbeispiele 1-4	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

7 September 2005

Date of mailing of the International search report

14/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grammenoudi, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002293

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10000656	A1	12-07-2001	AT 301147 T	15-08-2005
			AU 2845101 A	24-07-2001
			BR 0107484 A	03-09-2002
			CA 2396945 A1	19-07-2001
			CN 1395589 A ,C	05-02-2003
			WO 0151535 A2	19-07-2001
			EP 1248811 A2	16-10-2002
			JP 2003519704 T	24-06-2003
			US 2003088030 A1	08-05-2003
			US 2003220462 A1	27-11-2003
US 5859166	A	12-01-1999	JP 3629041 B2	16-03-2005
			JP 7330849 A	19-12-1995
			DE 69511775 D1	07-10-1999
			DE 69511775 T2	02-03-2000
			EP 0686626 A1	13-12-1995
			US 5688875 A	18-11-1997
EP 0952146	A	27-10-1999	EP 0952146 A2	27-10-1999
			JP 2000007642 A	11-01-2000
			US 6121406 A	19-09-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)